Über die flüssigen Bestandteile des indifferenten Anthrazenöls

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Friedrich Fischer**
aus Neustadt a. d. Haardt

Tag der Annahme der Dissertation: 2. Juli 1913
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1913

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Druck von R. Oldenbourg in München

Über die flüssigen Bestandteile des indifferenten Anthrazenöls

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Friedrich Fischer**

aus Neustadt a. d. Haardt

Tag der Annahme der Dissertation: 2. Juli 1913
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1913

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Druck von R. Oldenbourg in München

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Schultz an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das Interesse an der Arbeit sowie für die Förderungen, die er ihr zuteil werden ließ.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7

II. Experimenteller Teil 13

Das Material. 13

Wasserdampfdestillation 13

Destillation 14

Destillation im Vakuum ohne Fraktionierung. 15

Verarbeitung der festen Körper A 15

Verarbeitung des Öles B. Destillation im Vakuum mit Fraktionierung 16

Verarbeitung der festen Körper (aus den Fraktionen) 20

Pikratbildung der festen Körper 21

Anthrazenbestimmung 22

Karbazolnachweis 23

Untersuchung der flüssigen Bestandteile. 24

Untersuchung des unpikrierbaren Teiles 27

Synthese des Phenanthrenperhydrür 30

Zusammenfassung der Ergebnisse 31

Einleitung.

Durch die trockene Destillation der Steinkohlen werden neben dem im Rückstande verbleibenden, wesentlich aus Kohlenstoff bestehenden Koks gasförmige und flüssige Destillationsprodukte erhalten. Das flüssige Destillat besteht aus zwei wesentlich verschiedenen Teilen, einer wässerigen, stark ammoniakhaltigen und einer dunkelgefärbten, öligen Flüssigkeit, dem Steinkohlenteer. Während in früherer Zeit die trockene Destillation der Steinkohlen lediglich zum Zwecke der Koksgewinnung und zum Zwecke der Leuchtgasbereitung betrieben wurde, ist es der neuesten Zeit vorbehalten geblieben, Prozesse zu ermöglichen, bei welchen alle vier Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen nebeneinander im rationellen industriellen Betriebe gewonnen werden. Während Koks und Ammoniakwasser sofort als geschätzte Nebenprodukte Verwendung fanden, war die Beseitigung des bei der Leuchtgasfabrikation abfallenden Teers Jahrzehnte hindurch eine sehr lästige Aufgabe der Fabrikanten, so daß die Rentabilität der Gasfabriken sehr beeinflußt wurde. An vielen Orten war die Einführung der Gasbeleuchtung direkt in Frage gestellt oder wenigstens die Ausbreitung dieser segensreichen Erfindung lange Zeit verhindert. Den Teer zu verbrennen bzw. zur Heizung der Retorten zu benutzen, war bei dem Mangel an geeigneten

Feuerungsanlagen schwierig. Als man nach erfolgreicher Einführung der Leuchtgasindustrie den Teer zu destillieren begann und ihn als Destillat zu Fleckenwasser, zu wasserdichten Stoffen und Dachpappe verwendete, gab man ihn gern kostenlos ab. Im großen Maßstabe wurden diese neuen Verwendungsmöglichkeiten nicht ausgenutzt; denn auf dem Markte war noch lange Zeit das Angebot des Teers höher als die Nachfrage.

Die erste erhebliche Verwendung bekam der Steinkohlenteer durch die Erfindung Bethells, der durch Konservierung von Bauholz und namentlich von Eisenbahnschwellen durch Imprägnierung mit den schweren, durch Destillation des Teers gewonnenen Ölen dem Teer eine größere Nachfrage verschaffte.

Den entscheidenden Wendepunkt in der Geschichte des Steinkohlenteers bildet die Entdeckung der Anwesenheit des Benzols im Steinkohlenteer durch A. W. Hoffmann im Jahre 1845, in dessen Laboratorium dann Mansfield die Methode zur fabrikmäßigen Darstellung dieses Körpers und seiner nächsten Homologen ausarbeitete. Nachdem dadurch der Anstoß zur wissenschaftlichen und industriellen Erforschung und Verwertung der leichten Teeröle gegeben war, machte die erste Entdeckung einer Anilinfarbe durch Perkin im Jahre 1856 aus dem Steinkohlenteer ein gesuchtes und wertvolles Ausgangsmaterial für neue Zweige der chemischen Industrie, welche rasch zu einer außerordentlichen Blüte sich entwickelten. Die im Jahre 1868 erfolgte Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins durch Graebe und Liebermann gab den Anstoß zur industriellen Verwertung des Teers, und das in den Mittelölen in reicher Menge vorhandene Naphthalin gewann seit der Entdeckung der Azofarbstoffe in den siebziger Jahren eine schnell wachsende Bedeutung.

Nachdem heute der Steinkohlenteer als Ausgangspunkt von einer großen Zahl von chemischen Industrien der größten Bedeutung zu betrachten ist, erscheint die Zeit nicht mehr so ferne, da Steinkohlenteer das Hauptziel und Leuchtgas

das Nebenprodukt der trockenen Destillation werden. Wenigstens schon vor Jahren ließ die rasche Entwicklung der Farbenindustrie die Befürchtung wach werden, daß die Menge des in den Gasfabriken erzeugten Teers den steigenden Konsum von Benzol und Anthrazen nicht mehr würde decken können. Daher erklären sich die Bestrebungen, durch Überhitzung von Braunkohlenteer-, Schieferteer- und Erdöldestillation einen dem Steinkohlenteer gleichen Teer herzustellen. Die Möglichkeit dieser Umwandlung wurde verschieden bewiesen von Liebermann und Burg[1]). Eine größere praktische Bedeutung haben diese Versuche bis jetzt nicht bekommen.

Boten doch die bei der Erzeugung des Koks entstehenden Destillationsprodukte, welche bis dahin nur als Brennmaterial verwertet worden waren, eine ungleich reichere und bequemere Quelle zur Gewinnung von Steinkohlenteer. So werden auch aus der Kokerei die Nebenprodukte genau wie bei der Gasbereitung verwendet.

Der großen Bedeutung und vielfachen technischen Verwendung des Steinkohlenteers in den letzten Jahrzehnten entspricht dessen gründliche Untersuchung während dieser Zeit. Den Chemikern ist es gelungen, aus dem Steinkohlenteer, der ein äußerst kompliziertes Gemenge von zahlreichen chemischen Individuen und Körperklassen darstellt, etwa 100 Körper zu isolieren und etwa 150 mit ziemlicher Bestimmtheit zu vermuten. Man kann diese Substanzen einteilen in solche von indifferentem, basischem und saurem Charakter. Unter den indifferenten spielen die hervorragendste Rolle die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, welchen in erster Linie der Steinkohlenteer seine industrielle Bedeutung verdankt. Daneben kommen in untergeordneter Menge Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, indifferente sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen vor. Die basischen Bestandteile des

[1]) Ber. II, Liebermann und Burg, S. 723.

Steinkohlenteers gehören der Pyridin-Chinolinreihe und Akridinreihe an, während die sauren Bestandteile wesentlich Phenole sind.

Der erste, der sich mit der Theorie der Bildung der neutralen Kohlenwasserstoffe des Teers befaßte, war Berthelot[1]). Er nahm Azetylen als Baumaterial der aromatischen Kohlenwasserstoffe an und erklärte zum Teil experimentell deren Bildung durch pyrogenetische Polymerisation. Drei Moleküle Azetylen geben Benzol. Benzol mit einem weiteren Molekular Azetylen gibt Styrol, dieses liefert mit Azetylen Naphthalinhydrür, das bei der hohen Temperatur Wasserstoff abspaltet und Naphthalin bildet. Die von Berthelot durch die Azetylensynthese und pyrogenetische Umwandlung dargestellten Körper sind heute sämtlich als Bestandteile des Steinkohlenteers erwiesen (Benzol, Styrol, Naphthalin, Naphthalinhydrür, Diphenyl, Azenaphthen, Fluoren, Anthrazen, Chrysen, Reten und Benzerythren). Später kamen durch die Erforschungen von Krämer und Spilker neue Gesichtspunkte in die Behandlung dieser Fragen, wobei Kumaron eine ähnliche Rolle als Baustein zur pyrogenetischen Polymerisation der Kohlenwasserstoffe spielt wie Azetylen in der Berthelotschen Theorie.

Es ist sehr begreiflich, daß sich die Untersuchung des Teers hauptsächlich auf diejenigen Anteile erstreckte, welche die technisch wichtigen Körper Benzol und Homologe, Phenol und Homologe, Naphthalin und Anthrazen enthielten, und so kam es, daß andere, weniger wertvolle Anteile vernachlässigt wurden, so daß z. B. von den indifferenten flüssigen Bestandteilen des Anthrazenöls bis jetzt sehr wenig bekannt ist. Dieses gilt besonders für die um 300° siedenden flüssigen Anteile. Die festen Bestandteile sind im wesentlichen folgende: Naphthalin, Diphenyl, Azenaphthen, Akridin, Fluoren, Anthrazen, Methylanthrazen, Phenanthren, Fluoranthen,

[1]) Ann. chim. 139, S. 281.

Pyren, Chrysen, Chrysogen, Reten, Pizen, Diphenylenoxyd, Karbazol und Phenylnaphthalkarbazol.

Diese sämtlich festen, zum Teil sehr hoch schmelzenden Körper machen jedoch den geringeren Teil des Anthrazenöls aus; der bei weitem bedeutendere flüssige Teil ist sehr wenig untersucht. Nachgewiesen sind bis jetzt:

α-Methylnaphthalin $C_{11}H_{10}$, Siedepunkt 240 bis 242°, von Reingruber[1]) in dem zwischen 220 bis 270° übergehenden Teil des Teeröls. Es wurde β-Methylnaphthalin durch Ausfrierenlassen von α-Methylnaphthalin getrennt von Wendt[2]) und Wichelhaus[3]). β-Methylnaphthalin ist bei gewöhnlicher Temperatur fest vom Schmelzpunkt 32° und Siedepunkt 241 bis 242°.

Weiter wurde nachgewiesen:

Dimethylnaphthalin $C_{12}H_{12}$ vom Siedepunkt 262 bis 264°, von Emmert und Reingruber[4]).

Nach Kayser[5]) bestehen alle flüssigen Bestandteile fast nur aus Homologen des Naphthalins und enthalten bis 250° vorwiegend α-Methylnaphthalin, in dem β-Methylnaphthalin gelöst ist. Der flüssige Anteil über 250° soll aus Dimethylnaphthalin bestehen.

Lehmann[6]) vermutet Hydrüre von Naphthalin, Phenanthren und Anthrazen als wesentliche Bestandteile. Doch gelang es ihm nicht, deren eines zu isolieren.

Der Grund, warum diese Öle so wenig erforscht sind, liegt hauptsächlich in der Schwierigkeit, diese Körper zu trennen. Während z. B. Basen oder Phenole sich wenigstens durch Gruppenreaktionen unterscheiden, haben diese Körper

[1]) Ber. 1884, S. 842.
[2]) Ber. 1892, S. 857.
[3]) Ber. 1891, S. 3918.
[4]) Ann. chim Pharm. 211, 265.
[5]) Dissertation München, Technische Hochschule.
[6]) Dissertation München.

zu Säuren und Laugen keine Affinität. Die Methoden, die in Betracht kommen könnten, sind fraktionierte Destillation, ev. mit Anwendung des Vakuums oder Übertreiben mittels Wasserdampf, ferner Sulfuration und Umkristallisieren der Sulfosäuren oder deren Salze, Abspalten der Sulfogruppe oder Verwandeln in Sulfamide, die meist gut kristallisieren, Pikratbildung, Ausfrieren, Nitrieren und Trennen der Produkte, Schleudern, Nutschen, Filtrieren und Pressen. Von diesen Methoden scheiden die meisten als unbrauchbar aus.

Experimenteller Teil.

Das Material.

Als Material stand mir ein Anthrazenöl von der Chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie Weyl & Co. zu Pasing-München zur Verfügung. Es war ein schwarzes, unangenehm riechendes Öl vom spez. Gewicht 1,047. Nach den Angaben der Fabrik war das Öl schon einmal auf 0° abgekühlt, abgenutscht, entsäuert und von Basen befreit. Für eine eingehende Untersuchung ist es wichtig, das Rohmaterial in genügender Menge zu haben. Mir standen 10 kg zur Verfügung. Durch einen Versuch überzeugte ich mich, daß die Entsäuerung und Fortschaffung der Basen gründlich geschehen war: Ein mit einer Skala versehener Schüttelzylinder, in dem ich 100 ccm des Öls mit 100 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,1 längere Zeit schüttelte, diente zur Probe. Nach dem Absetzen des Öls zeigte sich keine Zunahme der Natronlauge. Parallel dazu wurde der Versuch mit Schwefelsäure (20 proz.) ausgeführt, der auch ein negatives Resultat ergab.

Wasserdampfdestillation.

Zuerst versuchte ich das Öl mit Hilfe von Wasserdampf zu trennen. Zu diesem Zweck wurden 200 g Rohmaterial mit Wasserdampf überdestilliert. Jedoch erschien diese Methode wegen der geringen Menge, die dabei überging, als ungeeignet. Während der ersten zwei Stunden gingen nur 15 g

hellgelbes Öl über, später nur sehr wenig, obwohl die Destillation im ganzen sieben Stunden fortgesetzt wurde. Deshalb versuchte ich die Trennung der Öle durch gewöhnliche Destillation.

Destillation.

Bei allen Destillationen wurde darauf gesehen, daß das Thermometer ganz im Dampf war. In einem Literkolben aus böhmischem Glas destillierte ich 550 g Material und fing die Fraktionen von 10° zu 10° auf.

Tabelle I.

	Vorlauf bis 260°	10 g
1	260—270°	12 g
2	270—280°	28 g
3	280—290°	32 g
4	290—300°	34 g
5	300—310°	58 g
6	310—320°	64 g
7	320—330°	60 g
8	330—340°	52 g
9	340—350°	45 g
10	350—360°	50 g
	Über 360°	80 g
	Rückstand	35 g
	Summa	550 g

Der Vorlauf siedete meist unter 100° und war wasserhell. Mit dem Steigen der Temperatur wurden die Destillate, dunkler und zwar von Gelb bis Braun. Von 320° an erstarrten die anfangs flüssigen Destillate zu gelben halbfesten Körpern.

Bei längerem Stehen wurden alle Destillate dunkler. Über 360° erstarrten die dunkeln flüssigen Destillate schnell zu rotbraunen Körpern von salbenartiger Konsistenz. Bei diesen hohen Temperaturen zersetzen sich die im Teer befindlichen Substanzen zum Teil, weshalb ich beschloß, die Destillate im Vakuum auszuführen.

Destillation im Vakuum (ohne Fraktionierung).

Zu diesem Zweck verwendete ich einen großen kupfernen Kessel mit Asbestdichtung und Glasdestillieraufsatz mit Thermometer. Ich destillierte bei 11 mm Druck zuerst über, was an flüssigen Anteilen überging, um einmal die festen und flüssigen Körper roh zu trennen. Wegen der festen Anteile, die sich rasch an kühlen Stellen des Kühlrohres festsetzten, obwohl keine Wasserkühlung verwendet wurde, mußten weite Röhren angewendet werden. Als Vorlage diente eine große Saugflasche, in die das Kühlrohr endigte und welche gleichzeitig mit der Saugpumpe in Verbindung stand. Indem ich in dem Kessel immer ein Quantum von 2 l verarbeitete, erhielt ich durch Vereinigung der Destillate 7 kg Öl, das eine dunkelgelbe Farbe hatte. Nach dem Erkalten schieden sich am Boden des Gefäßes feste hellgelbe Körper ab. Nach tagelangem Stehen im Keller vermehrten sich die festen Körper und das Öl wurde dunkler. Jetzt nutschte ich die festen Körper ab und befreite sie auf Tontellern von den anhaftenden öligen Bestandteilen. So erhielt ich einen festen Körper A und ein Öl B.

Verarbeitung der festen Körper A.

Obwohl das Ziel meiner Arbeit auf die Untersuchung der flüssigen Körper gerichtet ist, war es nicht nur notwendig, die festen darin gelösten Körper herauszuschaffen, sondern sie auch zu identifizieren; denn die festen gelösten Körper sind von großem Einfluß auf das physikalische Verhalten der flüssigen Teile. Wie bekannt ist, steigt der Siedepunkt einer Flüssigkeit mit der Menge der darin gelösten festen Bestandteile. Anderseits sinkt der Schmelzpunkt der festen Körper, wenn noch flüssige Teile an ihm haften. Es ist also von Interesse, zur Beurteilung der flüssigen Anteile des Steinkohlenteers zuerst die gelösten festen Körper zu untersuchen. Deshalb wurden die Körper A, nachdem sie einmal aus Alkohol umkristallisiert waren, der fraktionierten Destillation unterworfen.

Tabelle II.

Fraktion	Siedepunkt	Schmelzpunkt
a)	210—220°	80—83°
b)	220—230°	70°
c)	230—240°	40—50°
d)	240—250°	80—87°
e)	250—260°	87—90°
f)	260—270°	88—95°
g)	270—280°	94—95°
h)	280—290°	95—96°
i)	290—300°	110°
k)	300—310°	180—185

Fraktion a) und Fraktion g) erschienen, nach den Schmelzpunkten zu urteilen, am reinsten, denn der Schmelzpunkt von a) liegt sehr nahe beim Schmelzpunkt des Naphthalins und der Schmelzpunkt von g) liegt sehr nahe beim Schmelzpunkt des Azenaphthens. Beide kristallisierte ich einmal in Alkohol um und bekam

a) = Schmelzpunkt 80° = Naphthalin
g) = „ 95° = Azenaphthen.

Fraktion c) kristallisierte ich zweimal aus Alkohol um und erhielt einen Schmelzpunkt von 32 bis 33°. Sie war also wohl in der Hauptsache β-Methylnaphthalin.

Verarbeitung des Öles B. Destillation im Vakuum. (Mit Fraktionierung.)

Zu diesem Zweck verwendete ich wieder den kupfernen Kessel. Die Destillation im Vakuum mit größeren Mengen im Laboratorium hat ihre Schwierigkeiten. Die Verschlüsse aus Gummistopfen sind unbrauchbar, weil sie von den heißen Ölen aufgelöst werden. Es wurde deswegen Kork verwendet, der besonders präpariert wurde. Zur Präparation legte ich die Korke in Wasserglaslösung und stellte die Lösung in einen Vakuumexsikkator, evakuierte, damit die Lösung in die Poren drang, und trocknete die so präparierten Korke auf dem Wasser-

bad. So hielten die Korke immer eine Destillation aus. Ein Gemenge von Glyzerin, Eisenfeile und Mennige tat mir als Dichtungsmittel gute Dienste. Für die heißen Stellen am Kessel benutzte ich dieses Dichtungsmittel und Asbestpapier.

Eine weitere Schwierigkeit bietet die Ungleichmäßigkeit des Vakuums. Als Pumpe verwendete ich die „Münchner Wasserstrahl-Luftpumpe", die gut arbeitete. Eine große

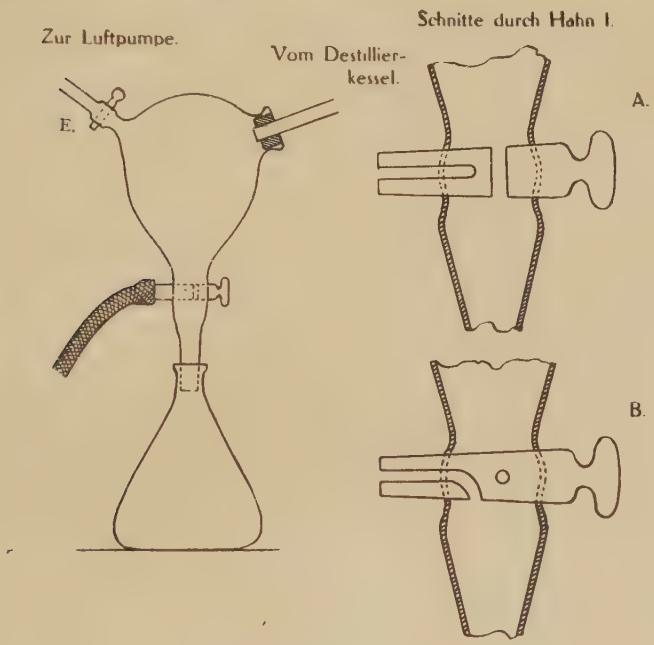


Fig. 1.

zwischen Pumpe und Vorlage geschaltete Woulfsche Flasche leistete gute Dienste als Vakuumreservoir. Der Kessel mußte sehr langsam angewärmt werden und war, weil er direkt und zwar verhältnismäßig stark erhitzt werden mußte, schwer auf konstanter Temperatur zu halten. Wiederholt kam es vor, daß das Thermometer am Kessel ohne jeden ersichtlichen Grund gleich um 20° sank. Fiel einmal das Manometer auf 5 mm, so schäumte der Kesselinhalt über, obwohl für die größere Flüssigkeitsfläche im Kessel zwei Kapillarröhrchen ange-

wendet wurden. War einmal die Destillation unterbrochen worden und wieder fortgesetzt, so stieg infolge des Wassergehaltes des Teers Flüssigkeit über. Als Vorlage für diese größeren Mengen benutzte ich einen eigens dazu angefertigten Apparat (Fig. 1).

Der Apparat besteht aus Glas. Bei E wurde evakuiert. Während der Destillation hatte der Hahn, der eine weite (12 mm) und eine enge Bohrung hatte, die Stellung A. Beim Entleeren des Destillates die Stellung B. In dieser Stellung des Hahns konnte durch die kleine Öffnung Luft in den eingeschliffenen Erlmeyerkolben kommen, was zur Entfernung desselben notwendig war. Bevor der Hahn wieder zur Stellung A gedreht wurde, mußte die Luft im Erlmeyerkolben ausgepumpt sein, weil sonst das sich unterdessen angesammelte Destillat nach oben und in den Hahn E geschleudert worden wäre. Mit diesem Apparat konnte ich mit Erfolg ohne Auswechselung der ganzen Vorlage große Mengen destillieren. Die Destillation erfolgte; bei einem Temperaturintervall von 10° wurden die Destillate aufgefangen:

Tabelle III (11 m).

Fraktion	Temperatur	Destillat	Eigenschaft
1.	130—140°	1550 g	Öle
2.	140—150°	1244 g	
3.	150—160°	1420 g	
4.	160—170°	640 g	
5.	170—180°	500 g	
6.	180—190°		hellgelbe Salbe
7.	190—200°		gelbe Salbe
8.	200—210°		geringe Menge Salbe
9.	210—220°		rötliche Schmiere
10.	220—230°		rotbraune feste Schmiere

Summa 5354 g flüssige Teile.

Über 230° war es mit meiner Vorlage nicht mehr möglich, weiter zu destillieren, weil sich die Röhrchen verstopften und schon unter 230° beständig erwärmt werden mußten.

In allen Fraktionen schieden sich beim Stehen wieder feste Körper ab, die nach den Fraktionen, aus denen sie sich ausgeschieden hatten, getrennt untersucht wurden. Die flüssigen Anteile wurden noch zweimal im Vakuum destilliert, und es zeigte sich schon bei der weiteren Destillation, daß auch Fraktion 5 (170 bis 180°) fast ganz fest wurde. Den flüssigen Anteil dieser Fraktion, den ich durch Auspressen durch Leinwand erhielt, kam zur Fraktion 4 und wurde weiterdestilliert. So erhielt ich Fraktion 3 und 4, die ich besonders noch einmal destillierte.

Tabelle IV (11 mm).

Fraktion	Temperatur	Destillat
1.	130—140°	400 g
2.	140—150°	440 g
3.	150—160°	740 g
4.	160—170°	480 g
	Summa	2060 g Öl

Tabelle V (11 mm).

Fraktion	Temperatur	Destillat
3.	150—160°	780 g
4.	160—170°	440 g

Die flüssigen Anteile waren also in allem viermal im Vakuum destilliert worden. Nämlich zuerst roh ohne Fraktionierung, dann nach Tabelle III, dann nach Tabelle IV und dann nach Tabelle V. Weil K a y s e r die Fraktionen bis 290° schon untersucht hatte, machte ich zuerst mit einem Teil beider Fraktionen (3 und 4) den Versuch, wie groß der Temperaturunterschied bei der Destillation im Vakuum und der bei atmosphärem Druck ist und fand 128° im Durchschnitt. Den flüssigen Anteil der Fraktion 5 (Tabelle III), der bei 170 bis 180° überging, destillierte ich, bevor ich ihn zur Fraktion 4 gab, im Vakuum und fand, daß er unter 170° überging. Da

der Temperaturunterschied der Destillation im Vakuum und der bei Atmosphärendruck 128° beträgt, so war also die Fraktion 3 (150 bis 160°) schon von K a y s e r untersucht, und deshalb beschränkte ich mich auf die Untersuchung der Fraktion 160 bis 170°, bei 11 mm Vakuum, was also einer Siedetemperatur von 288 bis 298° bei Atmosphärendruck entspricht. Vorher untersuchte ich die festen Körper, die sich in den einzelnen Fraktionen abschieden.

Verarbeitung der festen Körper (aus den flüssigen Fraktionen).

Nach Fraktionen, wie ich sie im Vakuum durch Destillation erhalten hatte, wurden die festen abgeschiedenen Körper auf Tontellern getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Alle Fraktionen wurden auf — 10° abgekühlt und in der Kälte abgenutscht. Fraktion 150 bis 160° schied nichts mehr. Zur Identifizierung bestimmte ich die Schmelzpunkte (Tabelle VI).

Tabelle VI.

Nr.	Fraktion	Schmelzpunkt	Aussehen	Kohlenwasserstoffe
1.	130—140°	79—80°	glänzende Blättch.	Naphthalin
2.	140—150°	94—95°	lange Nadeln	Azenaphthen
3.	150—160°	94—95°	„ „	„
4.	160—170°	100°	„ „	„
5.	170—180°		kristallisiert	„ + Fluoren
6.	180—190°	112—113°	bläul. schimmernd	Fluoren
7.	190—200°	112—113°	„ „	„
8.	200—210°	115—120°	weiß	Anthrazen
9.	210—220°		„	+ Phenanthren
10.	220—230°	98°	„	Phenanthren

Es zeigten schon die Schmelzpunkte (und später die Schmelzpunkte der Pikrate), daß die festen Körper, die aus den flüssigen Fraktionen nach der Vakuumdestillation durch Abkühlen ausfielen, reiner waren als die festen Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur vor der fraktionierten Vakuumdestillation ausfielen.

Pikratbildung der festen Körper.

Pikrinsäure bildet mit den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Verbindungen, die so zusammengesetzt sind, daß sie im Verhältnis zum Kohlenwasserstoff in Proportion ihrer einfachen Molekulargewichte stehen[1]). Diese Tatsache ist eine geeignete Methode zur Identifizierung der Kohlenwasserstoffe. Zur Gewinnung kleiner Pikratmengen, wie man sie zur Bestimmung des Schmelzpunktes braucht, kann man den Kohlenwasserstoff in Alkohol in einem Reagensglas lösen und feste Pikrinsäure hinzusetzen bis zur Sättigung, nachdem man das Ganze erwärmt hat. Die entstandene rot gefärbte Lösung scheidet beim Abkühlen Pikrinkristalle ab. Kayser löste die Kohlenwasserstoffe nicht in Alkohol, wobei sie schwer zu filtrieren waren. Lehmann verdünnte die dicken Salben dadurch, daß er sie in Alkohol einfach löste und Pikrate daraus machte. Wenn man in Alkohol löst, ist mit dieser Manipulation zugleich eine Umkristallisation verbunden. Das entstandene Pikrat wurde noch einmal aus Alkohol umkristallisiert und direkt zur Schmelzpunktbestimmung verwendet. Die Pikrate haben ein charakteristisches Aussehen. Von Pikrinsäure lassen sie sich unter dem Mikroskop leicht unterscheiden: Pikrinsäure bildet immer glänzende Blättchen oder federartige, farnartige, kristallisierte Blättchen, während die Pikrate immer lange Nadeln oder netzartige Büscheln, die meist dunklere Farbe als gelbe Pikrinsäure haben. Die Pikrate von Anthrazen und Fluoren zerfallen beim längeren Kochen mit Alkohol, deswegen löste ich diese Körper mit der äquimolekularen Menge Pikrinsäure in Äther auf und ließ den Äther verdunsten. Auf letztere Art erhielt ich die Pikrate von Anthrazen, Fluoren und Phenanthren (Tabelle VII).

Fraktion 8 und 9 konnten nicht durch die einfache Schmelzpunktbestimmung untersucht werden, weil Anthrazen, Phenanthren und Fluoren (denn diese drei Kohlenwasserstoffe

[1]) Fritsche, Ann. 109, S. 247.

Tabelle VII.

Nr.	Fraktion	Pikrat	Schmelzpunkt	Kohlenwasserstoffe
1.	130—140°	hellgelb	149°	Naphthalin
2.	140—150°	orange Nadeln	102°	Azenaphthen
3.	150—160°	„ „	102°	„
4.	160—170°	„ „	102°	„
5.	170—180°	dunkler	86—90°	„ + Fluoren
6.	180—190°	rotbraun	79°	Fluoren
7.	190—200°	„	79°	„
8.	200—210°	dunkler	120°	Anthrazen + Fluoren
9.	210—220°	„	120°	+ Phenanthren
10.	220—230°	goldgelb	143°	Phenanthren

waren darin zu vermuten) in verschiedenem Maße in Alkohol löslich sind. In alkoholischer wie in ätherischer Pikrinsäurelösung waren unter dem Mikroskop immer noch unveränderte Kohlenwasserstoffe zu erkennen. Es hängt diese Tatsache mit der Schwierigkeit der Anthrazenpikratbildung zusammen, während Fraktion 10 nach zweimaligem Umkristallisieren reines Phenanthrenpikrat in ätherischer Lösung als goldgelben schön kristallisierten Körper ergab, der bei 143° konstant seinen Schmelzpunkt hatte. Zur Feststellung des Anthrazens in Körper 9 wendete ich die Lucksche Methode an.

Anthrazenbestimmung.

1 g Substanz, die sich aus der Fraktion 200 bis 210° ausgeschieden hatte (Körper 9) und mit 45 ccm Eisessig in einem Kolben von 500 ccm Inhalt am aufsteigenden Kühler gekocht wurde, diente zur Anthrazenbestimmung[1]). Während die Lösung siedete, wurde innerhalb zwei Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser hinzugegeben. Hierauf wurde noch zwei Stunden gekocht, zwölf Stunden stehen gelassen und das Reaktionsprodukt mit 400 ccm kalten Wassers vermischt und wiederum zehn Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde das entstandene

[1]) Luck sche Methode.

Anthrachion abfiltriert, zuerst mit Wasser, darauf mit kochendem, alkalischem und dann wieder mit frischem, reinem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde dann vom Filter in eine Schale gespritzt, das Wasser verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet, mit 10 Teilen Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,88 vermischt und zehn Minuten bei 100° erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde, nachdem sie zwölf Stunden an einem feuchten Ort gestanden war, mit 200 ccm kaltem Wasser versetzt. Das dabei ausfallende Anthrachinon wurde abfiltriert, mit Wasser, dann mit alkalischem und zuletzt mit heißem, reinem Wasser gewaschen, in eine Schale gespritzt, getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 0,8905 g Anthrachinon vom Schmelzpunkt 277°, das mit Natronlauge und Zinkstaub eine rote Färbung von Oxanthranol ergab. Also waren in dem festen Teil der flüssigen Fraktion von 200 bis 210° 76,2% Anthrazen. Gleichzeitig wies ich in demselben Körper Karbazol nach:

Karbazolnachweis.[1])

Eine kleine Menge des Körpers 9 wurde mit $^1/_3$ Menge Kali in einem Metalltiegel längere Zeit auf 220 bis 240° erhitzt. In dem Kali löste sich der Körper auf und es entstand Karbazolkali. Nach dem Erkalten wurde der untere Teil des Tiegelinhaltes, wo sich die Hauptmenge des Karbazolkalis befindet, aus einem Kolben durch Destillation von dem noch daran haftenden Anthrazen, Phenanthren und Fluoren befreit, indem letztere Kohlenwasserstoffe übergingen und Karbazolkali zurückblieb. Letzteres wurde mit Wasser behandelt, wobei es sich zersetzt in Karbazol und Kalilauge. Karbazol wurde durch Benzol extrahiert, in Alkohol umkristallisiert und ergab den Schmelzpunkt 238°. Zur Sicherheit wurden die erhaltenen Kristalle in das Pikrat[2]) verwandelt, das seinen Schmelzpunkt bei 182° hatte. Es war also Karbazol nachgewiesen.

[1]) Graebe, A. 203, 21.

[2]) Nach Beilstein ist Karbazolpikrat in Toluol löslich.

Untersuchung der flüssigen Bestandteile.

Nachdem die bei gewöhnlicher Temperatur festen in den flüssigen Fraktionen gelösten Kohlenwasserstoffe im vorhergehenden Teile untersucht worden waren, und auch gezeigt wurde, daß die Tatsache des Gelöstseins den Siedepunkt der flüssigen Fraktionen auf höhere Temperatur brachte, untersuchte ich die flüssigen Fraktionen, aus denen sich beim Abkühlen auf — 10° nichts mehr ausgeschieden hat. Da die Differenz der Siedetemperatur zwischen Vakuum- und Atmosphärendruckdestillation 128° betrug und von K a y s e r die flüssigen Fraktionen bis 290° untersucht worden waren, kamen nur noch die flüssigen Teile, die über 290° sieden, zur Untersuchung in Betracht. Dies ist aber die Fraktion, die bei 160 bis 170° und 11 mm Vakuum überdestillierte und durch Destillation gereinigt worden war (Tabelle V). Dabei versprach ich mir am meisten von dem Weg, alle Bestandteile, die Pikrate bilden, herauszuschaffen und den unpikrierbaren Rest weiter zu untersuchen. Die Pikrierung erfolgte in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, wobei Pikrinsäure bis zur Sättigung hinzugefügt wurde. Das in Alkohol gelöste Öl nimmt aber mehr Pikrat auf als Pikrinsäure, weshalb auf einmaliges Hinzusetzen von Pikrinsäure nicht alle Pikrate ausfallen konnten. Die Pikration mußte öfters wiederholt werden. Nach der ersten Abscheidung der Pikrate wurden dieselben nach dem Erkalten abgenutscht, das Filtrat wieder von neuem mit Pikrinsäure versetzt, welche Manipulation in Alkohol noch neunmal wiederholt wurde. Beim zehnten Mal fiel reine Pikrinsäure aus, was unter dem Mikroskop zu erkennen war. Weil durch Alkohol die Pikrate von Anthrazen und Fluoren leicht zersetzt werden, besonders beim Kochen, wurde noch zweimal in ätherischer Lösung pikriert, wobei das erste Mal noch verschwindend wenig hellgelbes Pikrat ausgefallen war (Tabelle VIII). Es kamen 440 g Öl (von Tabelle V) zur Pikration. Die Pikrate waren alle rotbraun von

Farbe und schon das Ergebnis der dritten Pikration hatte den konstanten Schmelzpunkt von 116 bis 117°, während das erste Pikrat erst einmal in Alkohol umkristallisiert dieselbe Schmelztemperatur ergab. Der zähflüssige Rückszand wurde mit Ammoniak und Wasser von Pikrinsäure befreit und später untersucht. Vorher untersuchte ich die ausgefallenen Pikrate. Sie hatten alle den Schmelzpunkt des Dimethylnaphthalins. Von der Eigenschaft der Pikrate von Ammoniak quantitativ in Ammonpikrat ($C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot NH_4$) und Kohlenwasserstoff zerlegt zu werden, machte ich verschiedenen Gebrauch. Einmal zur Rektifizierung, indem ich das Pikrat der zweiten Pikration mit Ammoniak versetzte und durch Auswaschen von Ammonpikrat befreite. Der entstandene Kohlenwasserstoff (55 g) wurde im Vakuum bei 50° getrocknet. Hierauf bei Atmosphärendruck überdestilliert: Während die Fraktion, aus der der Kohlenwasserstoff stammte, zwischen einem Intervall von 10° siedete (160 bis 170° Vakuum), siedete der rektifizierte Kohlenwasserstoff und zwar die ganze Flüssigkeit bei 264 bis 266°. Bei dieser Temperatur wurde er überdestilliert, was auch die Siedetemperatur des Dimethylnaphthalins ist. Der unpikrierbare Rückstand hatte einen süßlichen Geruch und wog 52 g. Die Umsetzung der Pikrate mit Ammoniak benutzte ich auch zur Feststellung des Kohlenwasserstoffes. Eine gewogene Menge Pikrat aus der Tabelle VIII, das genau bei 117° seinen Schmelzpunkt hatte, wurde mit Ammoniak in einer flachen Glasschale in Ammonpikrat verwandelt. Es wurde das Ammonpikrat gewogen, nachdem der überschüssige Ammoniak und das entstandene Öl verjagt worden war. Aus beiden gewogenen Mengen ließ sich dann das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs berechnen:

I. Substanz: 1,2436 g Pikrat
0,7964 g Ammonpikrat.

Molekulargewicht des Ammonpikrats = 246.

Also: $1{,}2436 : 0{,}7964 = x : 246$

$x = 384{,}1$ = Molekulargewicht des Pikrats.

Wenn einfache Addition von Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff vorliegt, ist das Molekulargewicht des Ölpikrates

384,1
das der Pikrinsäure 229

155,1 = Molekulargewicht des Öles.

Es lag also wirklich Dimethylnaphthalin vor, dessen Molekulargewicht = 156 ist, wie sich auch aus dieser Bestimmung ergab.

II. Substanz: 1,0497 g Ölpikrat
0,6728 g Ammonpikrat.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht: *155,6*.

Die zweite Bestimmung näherte sich noch mehr dem theoretisch berechneten Molekulargewicht = 156, weil die Substanz dieser Bestimmung der neunten Pikrierung entnommen worden war, während die Substanz der ersten Bestimmung von der zweiten Pikrierung stammte. Zur Kontrolle führte ich noch die Elementaranalyse aus.

I. Substanz = 0,1884 g Öl
CO_2 = 0,6398 g
H_2O = 0,1317 g
} 92,1% C. 7,68% H.

II. Substanz = 0,1462 g Öl
CO_2 = 0,4932 g
H_2O = 0,1010 g
} 92,14% C. 7,7% H.

Der theoretische Wert des Dimethylnaphthalins = 92,31% C und 7,69% H. Der pikrierbare Teil der flüssigen Fraktion, die noch nicht untersucht worden war, bestand also aus Dimethylnaphthalin. Daß gelöste feste Körper die Siedetemperatur verändern können, bewies ich damit, daß ich eine Probe meines Öles vor der Pikrierung mit ein drittel Menge ausgeschiedenen Anthrazens versetzte und abermals bei gewöhnlichem Druck destillierte. Es zeigte sich, daß die Hauptmenge des Öles zwischen 320 bis 330° überging, daß also die Siede-

temperatur über 30° gestiegen war. Als jedoch das Anthrazen zum Teil wieder aus dem Destillat durch Ausfrieren herausgenommen war, fiel die Temperatur wieder.

Untersuchung des unpikrierbaren Teiles.

Der gereinigte und im Vakuum bei 50° getrocknete unpikrierbare Teil wog 52 g. Es war ein zähflüssiges, vor der weiteren Destillation dunkelgefärbtes Öl. Zur weiteren Reinigung wurde es zweimal im Vakuum destilliert. Dabei zeigte sich ein sehr geringer Vorlauf. Die Hauptmenge ging bei 140 bis 150° (1 l im Vakuum) über, und nur ein geringer Teil siedete über 165°. Von 150 bis 165° an ging die Temperatur schnell auf 165°, und es ging wenig über. Ein sehr geringer Teil ging bei 165° über und konnte wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden. Die Hauptmenge ging bei Atmosphärendruck bei 270 bis 275° über und war ein hellgelbes, süßlich riechendes, fluoreszierendes Öl (32 g). In der Kältemischung erstarrte es. Das spez. Gewicht war 0,960. Da es eine konstante Siedetemperatur hatte, erschien es mir sogleich als einheitlicher Körper. Zur Identifizierung versuchte ich es zu sulfurieren, was mir nicht gelang, ebensowenig wie das Nitrieren, obwohl ich unter verschiedenen Bedingungen die Operation versuchte. Hierauf versuchte ich die Oxydation mittels Chromsäure. Das Öl wurde in essigsaurer Lösung unter Hinzutropfen von Chromsäure in Essigsäurelösung während drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach zwölfstündigem Stehenlassen schied sich nichts ab. Um eine etwa entstandene in Wasser lösliche Säure nachzuweisen, wurde die Chromazetatlösung mit Natronlauge neutralisiert, bis das entstandene Chromhydroxyl ausgefallen war. Letzteres wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und mit Chlorbaryum, Chlorkalzium und anderen Metallsalzen auf eine etwa entstandene Säure untersucht; es konnte aber keine nachgewiesen werden, ebenso im ausgewaschenen

Chromhydroxyd konnte kein anderer Körper gefunden werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure schien also vollständige Zerstörung des Öles eingetreten zu sein. Das Öl unterwarf ich der Elementaranalyse.

I. Substanz = 0,1470 g
CO_2 = 0,4724 g
H_2O = 0,1669 g
} C = 87,64%
H = 12,7%.

II. Substanz = 0,1565 g
CO_2 = 0,5024 g
H_2O = 0,1748 g
} C = 87,54%
H = 12,5%.

Die Zusammensetzung entspräche der Formel: $C_{14}H_{24}$. Die Formel C_7H_{12} kann man nicht annehmen, wenn man den hohen Siedepunkt in Betracht zieht und bedenkt, daß um diese Siedetemperatur herum nur hochmolekulare Körper sieden. Der hohe Wasserstoffgehalt ließ mich sofort an ein Hydrür denken, und zwar aus folgenden Gründen:

1. wegen der Zusammensetzung, die bloß aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht;

2. wegen des hohen Wasserstoffgehaltes;

3. wegen der Unangreifbarkeit von Schwefelsäure und Salpetersäure, ein Verhalten, wie es verschiedene Hydrüre zeigen und sich damit ganz ähnlich verhalten wie Paraffine;

4. wegen des Verhaltens bei der Oxydation; denn wenn Methylgruppen in dem Öle vorhanden wären, müßten dieselben sich in Karbonsäuren verwandelt haben, von denen sich keine nachweisen ließ.

Die 14 Atome Kohlenstoff ließen ein Derivat von Anthrazen oder Phenanthren vermuten. Beide wurden aber schon synthetisch dargestellt, und zwar Anthrazenperhydrür $C_{14}H_{24}$ von Lucas[1]), was aber nicht in Betracht kommen kann, weil dieser Körper fest ist. Dagegen Phenanthrenperhydrür

[1]) Ber. 21, S. 2510.

$C_{14}H_{24}$ wurde von Liebermann und Spiegel[1]) aus Phenanthren, Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 250 bis 260° im Bombenrohr dargestellt. Es zeigte genau dieselben Eigenschaften wie mein gefundenes Öl. Es ließ sich nicht sulfurieren, nicht nitrieren und verhielt sich gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung indifferent. Ebenso konnte das Öl nicht in bekannte Oxydationsprodukte zerlegt werden. Mit Zinkstaub destilliert gab es mehr Anthrazen als Phenanthren.

Um zu sehen, ob auch diese Eigenschaft meines Öles mit der des synthetischen Öles übereinstimmte, machte ich den Versuch mit Zinkstaub: Zu diesem Zweck leitete ich über glühenden Zinkstaub im Verbrennungsrohr mein Öl. Am Ende des Rohres setzte sich ein weißer kristallinischer Körper ab, den ich in Alkohol löste. Pikrinsäure gab mit der alkoholischen Lösung ein Pikrat, das bei 136 bis 140° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ergab der sublimierte Körper reinweiße Kristalle. Dieselben wurden in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert (wie bei der Anthrazenbestimmung). Der ausgefallene Körper wurde nach dem Auswaschen mit Natriumbisulfitlösung gekocht und drei Tage stehen gelassen. Aus der Lösung ließ sich das vermutete Phenanthrenchinon mittels Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure ausfällen und nachweisen, indem es in kochender alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Natronlauge eine Bordeauxfärbung[2]) ergab. Der in Natriumbisulfit unlösliche Teil war ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 199°, der die Laubenheimerreaktion[3]) ergab.

Mein gefundenes Öl war also dasselbe, das Liebermann und Spiegel durch Synthese erhalten hatten.

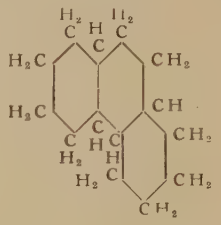
---

[1]) Ber. 22, S. 780.

[2]) Bamberger, Ann. 288, S. 55.

[3]) Ber. 17, 1338. Phenanthrenchinon gibt mit thiotolenhaltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, mit Äther geschüttelt eine violette.

Es hatte die Zusammensetzung



wobei alle Doppelbindungen entfernt sind.

Synthese von Phenanthrenperhydrür.

Nach den Angaben von Liebermann und Spiegel versuchte ich die Synthese des Phenanthrenperhydrürs selbst auszuführen. 1 Teil Phenanthren wurde mit 1¼ Teil rotem Phosphor und 5 bis 6 Teilen Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1,7) zwölf Stunden im Bombenrohr auf 250 bis 260° erhitzt. Für die ersten Versuche nahm ich 4 g Phenanthren, 5 g roten Phosphor und 20 g Jodwasserstoff und erhitzte in außergewöhnlich starkem Rohr. Doch der sich dabei entwickelnde Druck brachte das Rohr zur Explosion. Auch der zweite Versuch mit 3 g Phenanthren und den entsprechenden Zutaten mißglückte genau so. Hierauf verteilte ich den Inhalt auf drei Röhren und erhitzte drei Stunden langsam an. Da die Explosion immer bei 240° eintrat, erhitzte ich besonders bei dieser Temperatur sehr langsam. Jetzt war in jedem Rohr bloß 1,3 g Phenanthren und der Versuch war glücklich zu Ende zu bringen. Auf der Jodwasserstoffsäure schwamm ein zähes Öl. Außerdem war noch in den Röhren ein gelbgrüner fester Körper. Der ganze Inhalt wurde ausgeäthert und im Scheidetrichter gründlich von überschüssiger Säure durch Wasser gereinigt. Nach dem Ablassen des Wassers wurde der Äther mit Chlorkalzium getrocknet. Der ausgeschiedene feste Körper war sehr gering und wurde vernachlässigt. Den Äther ließ ich verdunsten und das rückständige gelbliche und blauschimmernde Öl

destillierte ich über metallischem Natrium. Diese Manipulation hatte den Zweck, das hartnäckig gelöste Jod zu entfernen. Das Destillat war heller gefärbt und war bei 270 bis 275° übergegangen. Das spez. Gewicht stimmte genau mit den Angaben von Liebermann und Spiegel überein. Auch die Oxydation ergab keine Chinone. Die Destillation über Zinkstaub konnte wegen der geringen Menge, die ich erhalten hatte, nicht ausgeführt werden. Dagegen stimmte die Elementaranalyse genau auf $C_{14}H_{24}$.

I. Substanz = 0,1674 g
CO_2 = 0,6152 g
H_2O = 0,2204 g
} C = 87,2%
H = 12,7%.

II. Substanz = 0,1924 g
CO_2 = 0,5383 g
H_2O = 0,1872 g
} C = 12,4%
H = 87,7%

im Durchschnitt: 87,5% C; 12,5% H, was mit der theoretischen Berechnung ($C_{14}H_{24}$) übereinstimmt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Zur Untersuchung kamen 10 kg Anthrazenöl. Daraus wurden 7 kg Öl erhalten. Die entstandenen Fraktionen zwischen 130 bis 230° (11 mm Vakuum) wurden auf die darin enthaltenen flüchtigen Bestandteile untersucht und die Rolle, die die festen gelösten Bestandteile darin spielten, klargelegt. Nach verschiedentlicher Fraktionierung hatte sich gezeigt, daß der gesamte flüssige Teil des Anthrazenöls untersucht ist, wenn der Teil der bei 160 bis 170° (11 mm Vakuum) überging, erforscht ist; denn in dieser Fraktion sammelten sich die höchstsiedenden flüssigen Körper des Steinkohlenteers an. Isoliert wurden:

1. an festen Körpern Naphthalin, β-Methylnaphthalin, Azenaphthen, Fluoren, Anthrazen, Phenanthren und Karbazol;

2. an flüssigen Körpern α-Methylnaphthalin, Dimethylnaphthalin und Phenanthrenperhydrür. Außer letzterem, das nach meinen Untersuchungen ungefähr 0,5 % (aus 7000 g Teer 32 g) des Teers ausmacht, können noch höher siedende Hydrüre, die aber nur in geringerer Menge vorhanden sein können, vorkommen. Die Hauptrolle spielt Dimethylnaphthalin.